



TITLE:

Step-by-Step Fabrication of Crystalline Oriented Metal-Organic Framework Thin Films(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Haraguchi, Tomoyuki

CITATION:

Haraguchi, Tomoyuki. Step-by-Step Fabrication of Crystalline Oriented Metal-Organic Framework Thin Films. 京都大学, 2016, 博士(理学)

ISSUE DATE:

2016-07-25

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k19916>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開

(続紙 1)

京都大学	博 士 (理 学)	氏名	原 口 知 之
論文題目	Step-by-Step Fabrication of Crystalline Oriented Metal–Organic Framework Thin Films (結晶配向性の多孔性配位高分子薄膜の逐次構築)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>金属イオンと配位子の自己集合からなる無限構造を有する多孔性配位高分子 (Metal–Organic Framework, MOF) はガス吸着特性、触媒作用などを示す多孔性材料である。近年、MOFを薄膜化することでガスセンサーや触媒などのデバイスアプリケーションを目指した研究が盛んに行われているが、ガス分子の分離膜等への応用を考える際にはMOFの結晶性、成長方向を制御し薄膜化する技術が必要不可欠となる。しかしながら、これまでに報告されたMOF薄膜は合成上の問題点から多結晶状態のものがほとんどであり、成長サイズや成長方向が制御された薄膜は主に二次元層状構造を有するMOFのみに限定されていた。本論文は様々な構造を有するMOFに対して液相中の逐次構築法(Layer-by-Layer: LbL)を適用することで、成長方向が制御された結晶配向性ナノ膜の構築が可能であることを実証し、表面および界面の効果に起因する新規な現象と物性の発現を見出すことに成功した。</p> <p>(1) 結晶配向性を有する三次元Hofmann型MOF薄膜の構築と構造解析</p> <p>要旨にも述べた通り、これまでに報告例のある結晶配向性のMOFナノ薄膜は主に二次元層状構造を有するMOFを用いたもののみに限定されていた。今回、三次元ピラードレイヤー型構造を有するHofmann型 MOF、Fe(pz)[M(CN)4] (pz = pyrazine) [M = Ni (Nipz); M = Pd (Pdpz) ; M = Pt (Ptpz)]についてLbL法を適用し、金基板上に結晶配向性ナノ薄膜を構築した。溶液濃度や合成温度等の種々の条件検討の結果、目的物である三次元Hofmann型MOFが逐次積層されていることが赤外・Raman分光測定により明らかとなった。さらに、SPring-8における放射光X線回折測定から、基板に垂直（面外）、水平（面内）方向のそれぞれで独立な回折パターンが得られ、これらのパターンとバルク結晶のシミュレーションと比較することにより、得られた薄膜が結晶配向性を有することが明らかとなった。これは、三次元構造を有するMOFの結晶配向膜として初めての報告例である。</p> <p>(2) 三次元蛇腹状構造を有するMOFの合成と結晶配向性ナノ薄膜の構築</p> <p>得られた三次元Hofmann型MOFナノ薄膜の設計指針をもとに、種々の有機配位子について検討行っていく過程で、三次元蛇腹状構造を有する新規のMOFである、Fe(H2O)2(bpy)[Pt(CN)4]・H2O (bpy = 4,4'-bipyridine) を合成することに成功した。このMOFは、テトラシアノ白金酸イオンと水分子が配位した鉄イオンからなる蛇腹状のチェーン構造が、有機配位子のビピリジンによって架橋された特異な三次元構造を有していることが単結晶X線結晶構造解析により明らかとなった。このMOFに対してLbL法を</p>			

適用したところ、分光測定から**MOF**逐次積層が確認され、放射光X線回折測定から結晶配向性が確認された。この結果は非層状構造を有する**MOF**の結晶配向性薄膜について初めての報告例である。さらには、蒸気圧下における水晶振動子マイクロバランス測定から、得られた薄膜のガス吸着の様子を確認することにも成功した。

(3) 二次元層状**MOF**薄膜における水分子吸着に伴う動的な構造変化の観測

Hofmann型**MOF**から有機ピラー配位子を取り去った構造を持つ二次元層状**MOF**、**Fe**(**H₂O**)₂[**Pt**(**CN**)₄]を用いて結晶性薄膜の作製に取り組んだ。**LbL**法を適用した結果、ピラー配位子の無い場合でも、目的物となる**MOF**が逐次積層されることが明らかとなった。放射光X線回折測定の結果、作製後の膜は多結晶状態であったものの、水蒸気雰囲気下のin-situ X線回折測定の結果、水分子の脱離、吸着に伴って結晶性および配向性の著しい向上が観測され、同時に面外・面内方向の両方で回折パターンの変化が観測された。分子モデリングと回折パターンのシミュレーションから水分子の脱離・吸着前後における**MOF**薄膜の表面構造について明らかにすることに成功した。この結果は**MOF**の薄膜で面外・面内の双方向への構造変化が観測された初めての例である。

(4) 三次元**Hofmann**型**MOF**を用いたヘテロ接合膜の構築とスピン転移挙動の変化の観測

MOFの薄膜化による応用を考える際に、**MOF**の持つ素機能の集積という観点から、ヘテロ接合型の薄膜作製は重要な技術となるが、本研究では、三次元**Hofmann**型**MOF**、**Nipz**、**Ptpz**を用いて**Nipz**層を5層積層し、その上部に**Ptpz**層を30層積層したヘテロ接合膜(**Nipz5L-Ptpz30L**)の構築に成功した。放射光X線回折測定からは、下部に存在する格子定数の小さい**Nipz**の存在による歪みの導入により、上部の**Ptpz**層が収縮していることが明らかとなり、**Fe²⁺**周りの配位子場の変化が示唆された。そこで、温度可変X線回折・ラマン分光測定を行い、スピン状態の温度依存性について検討したところ、**Fe²⁺**イオンの高スピン/低スピン状態間のスピン転移温度がバルクや通常の**Ptpz**薄膜と比較して80 K程度も高温側にシフトしていることが明らかとなった。これは、従来の構成要素の置換や外場の利用などとは全く異なる新規な物性制御の手法である。

(論文審査の結果の要旨)

当該博士論文は多孔性配位高分子 (MOF) のナノスケールでの結晶配向性薄膜の作製およびその物性についての研究を報告している。MOFは内部に存在する空間を利用したガス吸着特性、触媒作用などで注目されている多孔性材料であり、薄膜化によるガスセンサーや触媒などのデバイスアプリケーションを目指した応用研究なども盛んに行われている。しかしながら、これまでのMOF薄膜では不均一かつ配向性の制御が不十分なものばかりであり、本研究はそのような未踏領域に踏み込み、さらには新規な現象・物性を見出すことに成功している。

まず、種々のMOF、 $\text{Fe}(\text{pz})[\text{M}(\text{CN})_4]$ ($\text{M} = \text{Ni, Pd, Pt}$; $\text{pz} = \text{pyrazine}$)、 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bpy})[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{bpy} = 4,4'\text{-bipyridine}$)、 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ について、Layer-by-Layer (LbL) 法を用いてナノ薄膜の構築が行われた。これらはそれぞれ三次元ピラードレイヤー型、三次元蛇腹状、二次元層状の結晶構造を有しており、いずれも結晶性・配向性が制御された結晶配向膜として構築されていることを放射光X線回折法から確認している。これらは構造的な観点から従来に報告例のない新規性の高いMOF薄膜であるということが出来る。

また、スピנקロスオーバー錯体でもあるHofmann型 MOF、 $\text{Fe}(\text{pz})[\text{M}(\text{CN})_4]$ ($\text{M} = \text{Ni}$ (**Nipz**); $\text{M} = \text{Pt}$ (**Ptpz**))についてヘテロ接合膜を作製することにも成功し、格子定数の小さな**Nipz**の存在に起因する**Ptpz**層への圧縮歪みの導入を確認している。さらに、歪みの導入に伴い Fe^{2+} 周りの配位子場が変化し、スピン転移温度がバルク状態や通常の**Ptpz**薄膜と比較して80 K程度も高温側にシフトしていることが温度可変X線回折・ラマン分光測定から確認している。このような物性制御の手法は、MOFにおける構成要素の置換や外場の利用などとは全く異なる新規なものであると言える。

以上のことから、本研究では三次元Hofmann型MOFを始めとする種々のMOFについて結晶配向膜の構築に成功し、表面および界面の効果に起因する新規な現象と物性の発現を見出すことで金属錯体を基盤とした材料科学に新たな研究分野を切り拓くことに成功している。また、本論文の内容については既に3報の海外の一流学術誌に掲載されており、その研究内容の新規性と重要性は世界の研究者からも評価されている。

よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成28年5月19日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公表可能日： 年 月 日以降